

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C09K 7/00, 7/02, E21B 33/138 C09K 17/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 93/15164 (43) Date de publication internationale: 5 août 1993 (05.08.93)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR93/00090 (22) Date de dépôt international: 28 janvier 1993 (28.01.93) (30) Données relatives à la priorité: 92/01199 31 janvier 1992 (31.01.92) FR (71) Déposant (CA seulement): SCHLUMBERGER TECHNOLOGY CORPORATION [US/US]; 5000 Gulf Freeway, Houston, TX 77023 (US). (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf CA US): SERVICES PETROLIERS SCHLUMBERGER [FR/FR]; 42, rue Saint-Dominique, F-75007 Paris (FR). (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE [FR/FR]; Département Brevets, 4, avenue de Bois-Préau, F-92506 Rueil-Malmaison (FR).		(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): AUDIBERT, Annie [FR/FR]; 39, avenue de Verdun, F-78110 Le Vesinet (FR). LECOURTIER, Jacqueline [FR/FR]; 16, rue Paul-Olivier, F-92500 Rueil-Malmaison (FR). BAILEY, Louise [GB/GB]; 27 Barrons Way, Comberton, Cambridge CB3 7EQ (GB). MAITLAND, Geoffrey [GB/GB]; 36 Girtton Road, Girtton, Cambridge CB3 0LL (GB). (74) Représentant commun: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE; Département Brevets, 4, avenue de Bois-Préau, F-92506 Rueil-Malmaison (FR). (81) Etats désignés: CA, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: METHOD FOR INHIBITING REACTIVE ARGILLACEOUS FORMATIONS AND USE THEREOF IN A DRILLING FLUID (54) Titre: PROCEDE D'INHIBITION DE FORMATIONS ARGILEUSES REACTIVES ET APPLICATION A UN FLUIDE DE FORAGE (57) Abstract <p>A method for stabilizing argillaceous formations which are highly reactive in the presence of water. According to the method, the argillaceous formations are contacted with a solution comprising a polymer with hydrophilic and hydrophobic units. Said polymer can inhibit swelling and/or dispersion of the argillaceous rock due to its adsorptive and hydrophobic power. The use of said method in a drilling fluid is also described.</p> (57) Abrégé <p>La présente invention concerne un procédé de stabilisation de formations argileuses fortement réactives en présence d'eau. Le procédé consiste à mettre en contact les formations argileuses avec une solution comportant un polymère ayant des motifs hydrophiles et hydrophobes. Le polymère selon l'invention est adapté à inhiber le gonflement et/ou la dispersion de la roche argileuse par ses capacités d'adsorption et d'hydrophobie. L'invention concerne également l'application du procédé à un fluide de forage.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FR	France	MR	Mauritanie
AU	Australie	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbade	GB	Royaume-Uni	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	GN	Guinée	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	PL	Pologne
BJ	Bénin	IE	Irlande	PT	Portugal
BR	Brésil	IT	Italie	RO	Roumanie
CA	Canada	JP	Japon	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SK	République slovaque
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Sénégal
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SU	Union soviétique
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Allemagne	MG	Madagascar	UA	Ukraine
DK	Danemark	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
ES	Espagne	MN	Mongolie	VN	Viet Nam
FI	Finlande				

PROCEDE D'INHIBITION DE FORMATIONS ARGILEUSES REACTIVES ET APPLICATION A UN FLUIDE DE FORAGE

5 La présente invention concerne un procédé et son application à un fluide notamment de forage, le procédé étant adapté à inhiber les formations argileuses fortement réactives en présence d'eau. Le procédé selon l'invention consiste notamment à mettre en contact les formations réactives avec une solution aqueuse comportant des polymères hydrophiles et hydrophobes.

10 Une substance hydrophobe est généralement définie comme étant une substance organique non polaire. Un polymère hydrophile/hydrophobe selon la présente invention sera tel que la balance entre les motifs hydrophiles et hydrophobes fasse que ce polymère soit soluble dans l'eau.

15 Dans le domaine du forage pétrolier, les problèmes posés par les formations argileuses sont bien connus. Lorsque l'on pénètre par forage dans ces formations en utilisant des fluides de forage à base d'eau, il se produit des réactions chimiques complexes au sein de la structure argileuse par échange ionique et hydratation. Ces réactions ont pour conséquences un gonflement, un délitage ou une dispersion des particules argileuses de la formation traversée par le forage. Les problèmes se posent aussi bien au niveau de la contamination du fluide de forage par les argiles, de la stabilité des parois du forage ou encore de la migration des particules argileuses fines contenues dans une roche réservoir.

20 Dans cette demande, nous utiliserons la terminologie de "formations argileuses" pour décrire des formations géologiques comportant un certain taux de particules argileuses, le taux pouvant être très important ou très faible. Dans ce qui suit, on utilisera les abréviations usuelles suivantes Hb et Hy pour respectivement désigner hydrophobe et hydrophile.

25 Dans le domaine de l'exploitation pétrolière, les problèmes cités plus haut ont notamment été résolus en utilisant des fluides de forage non aqueux. Par exemple en forant à l'air, mais plus couramment avec un fluide dont la phase continue est à base d'hydrocarbure liquide. Mais le forage avec ces types de boues dites "à l'huile" présente de nombreux inconvénients : coût prohibitif du fluide, toxicité mais surtout pollution par l'huile des rejets. Les réglementations actuelles sur les rejets entraînent désormais des techniques et des coûts de traitement tels que la boue à l'huile est bien souvent impossible à mettre en oeuvre.

30 Dans ce cas, les fluides à base d'eau contiennent des polymères hydrosolubles adaptés à doter un fluide de forage des caractéristiques nécessaires, c'est à dire : une viscosité suffisante pour nettoyer correctement le puits, une capacité à réduire le filtrat et à

disperser les particules fines. Mais ces additifs ne sont pas satisfaisants en ce qui concerne l'inhibition du gonflement des argiles dès que la réactivité des formations traversées est importante, ce qui est le cas notamment en mer du Nord.

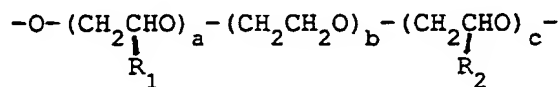
Les systèmes les plus largement utilisés actuellement sont des fluides comportant des polymères et des ions potassium. Les polymères sont souvent des polyacrylamides partiellement hydrolysés et/ou des polymères cationiques. Ces systèmes ont fréquemment montré leur manque d'efficacité.

On connaît par le brevet US-A-4299710, un fluide de forage constitué par une combinaison en solution aqueuse d'épaississants tels qu'un copolymère et un polysaccharide. Ce fluide a, entre autres propriétés, celle de limiter le gonflement des argiles. Mais la structure du copolymère décrit a une masse moléculaire au moins égale à $25 \cdot 10^4$ daltons et il n'y a aucune relation d'optimisation entre la masse moléculaire et la longueur de la partie hydrophobe. De plus, il s'agit d'un fluide complexe dont les caractéristiques découlent des effets combinés de produits, et particulièrement adapté à un fluide de forage contenant peu de solides notamment des argiles.

La présente invention concerne un procédé de stabilisation de roches contenant des argiles réactives en présence d'eau. Dans ce procédé, on met en contact lesdites roches argileuses avec une solution aqueuse comportant un polymère à motifs hydrophiles (Hy) et hydrophobes (Hb). Les motifs sont adaptés à inhiber le gonflement et/ou la dispersion desdites roches argileuses.

Les motifs hydrophobes contiennent entre 1 et 30 groupements alkyles, la proportion moléculaire desdits motifs hydrophobes est comprise entre 5 et 60 %, et ledit polymère a au moins une des structures suivantes :

* structure a) du type (Hb)-(chaîne hydrophile Hy)-(Hb), dans laquelle la chaîne hydrophile Hy est constituée d'une chaîne de polyoxyéthylène (ou POE) ayant globalement la formule suivante:

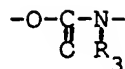


30

où R_1 et R_2 sont chacun: H, un radical alkyle, aryle ou alkyl-aryle de C_1 - C_{30} ,

où a, b et c peuvent prendre respectivement les valeurs de : 0 à 50, 0 à 150 et 0 à 50, et (a+b+c) non nul,

- et dans laquelle les groupements hydrophobes Hb sont des chaînes alkyles ou alkyl-aryles reliées à la chaîne hydrophile Hy par des groupements renfermant au moins une fonction uréthane de la formule générale suivante :



5 où R_3 est H ou un radical alkyle de C_1 - C_{30} , un radical cycloalkyle de C_6 - C_{30} , un radical phényle éventuellement substitué par un, deux ou trois radicaux alkyles de C_1 - C_{30} , ou un ester gras du type sorbitan,

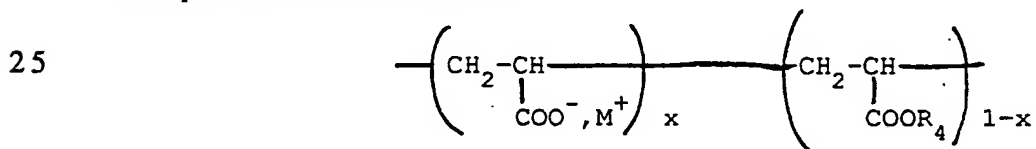
la masse moléculaire dudit polymère est supérieure à environ 27000 daltons.

10 * structure b1) du type $-(Hb)-(Hy)-$ avec une répartition statistique, ladite structure b1) étant un dérivé de polyacrylamide issu de la copolymérisation de l'acrylamide avec un co-monomère hydrophobe, et dans lequel le motif hydrophile est l'acrylamide éventuellement sous forme d'acide acrylique, d'acrylate ou de sulfonate suivant la formule suivante :



où R_5 est H ou CH_3 , et Z_1 est $COOH$ ou $CONH_2$ ou $CONHR''_1$, R''_1 est un radical alkyle, aryle ou alkyl-aryle de C_1 - C_{30} substitué sulfonate.

20 * structure b2) du type $-(Hb)-(Hy)-$ avec une répartition statistique, ladite structure étant issue de la polymérisation radicalaire de monomères éthyléniques contenant des fonctions carboxyliques, notamment un copolymère d'acrylate/acrylate d'alkyle correspondant à la formule suivante :



où x est compris entre 0,4 et 0,8, où M est H ou Na ou K ou tout autre ion monovalent, et où la longueur des motifs hydrophobes R_4 est choisie en fonction de la

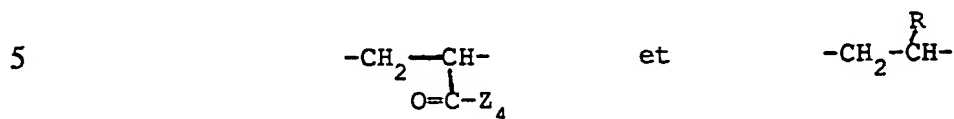
30 masse moléculaire dudit polymère selon les règles suivantes :

- pour un polymère ayant une masse moléculaire inférieure à environ 10^5 daltons, R_4 contient au moins deux atomes de carbone,

- pour un polymère ayant une masse moléculaire comprise entre environ $5 \cdot 10^5$ et $2,5 \cdot 10^6$ daltons, R_4 contient au moins quatre atomes de carbone,

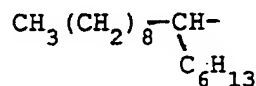
35 * structure c) constituée d'une chaîne principale comportant des motifs à groupement hydrophiles Hy et des motifs à chaînes latérales hydrophobes Hb, constituant une structure en "peigne", ladite structure comportant des motifs acides carboxyliques

partiellement estérifiés dont les groupements esters, hydrophiles, sont de type POE, et des motifs à chaîne latérale hydrophobe répondant aux formules générales suivantes :

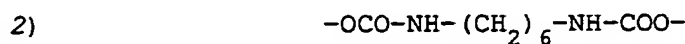
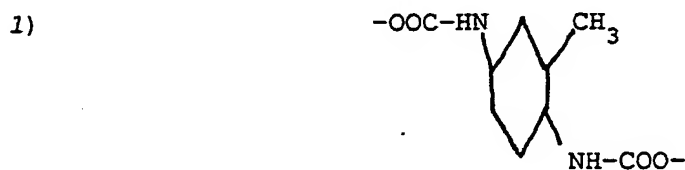


où R est une chaîne hydrophobe et Z_4 est OH ou (POE)R'₁, et la masse moléculaire est supérieur à environ 20000 daltons.

10 Le polymère correspondant à la structure a) peut comporter une chaîne hydrophile Hy de la forme $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_b$, avec b de 1 à 150, un groupement hydrophobe Hb de la forme $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$ ou



15 - et les groupements à fonction uréthane de liaison de Hb sur Hy peuvent être de la forme :



Le motif hydrophobe Hb de la structure b1) peut avoir au moins une des formes suivantes :

3 0 N-alkylacrylamide, acrylate d'alkyle, acrylamide N-substitué ou acrylate substitué, dont la partie substituée est un tensioactif non ionique, ledit motif hydrophobe ayant la formule générale suivante :



où R_5 est H ou CH_3 et Z_2 est $COOR_7$, $COOR'_1$, $CONR_1R'_1$ ou $CONR_1R_7$, R_7 étant un tensioactif non ionique constitué d'une chaîne polyoxyéthylénique d'alkyle et R'_1 est un radical alkyle, aryle ou alkyl-aryle de C_1 - C_{30} .

5 Des motifs cationiques peuvent être introduits dans la structure b1), lesdits motifs ayant la formule générale suivante :



où R_6 est H ou CH_3 , Z_3 est $(CH_2)_n$, $COO(CH_2)_n$ ou $CONH(CH_2)_n$ avec n de 0 à 20, et Y est $R_1N^+R'_1R_2$ dans lequel un seul des trois radicaux peut être H.

15 Le polymère selon la structure b2) peut avoir pour x une valeur environ de 0,55, R_4 peut comporter quatre atomes de carbone et ledit polymère peut avoir une masse moléculaire comprise entre $5 \cdot 10^5$ et $2,5 \cdot 10^6$ daltons et préférentiellement proche de 10^6 daltons.

20 Le polymère selon la structure b2) peut avoir pour x environ la valeur de 0,8, R_4 peut comporter quatre atomes de carbone et ledit polymère peut avoir une masse moléculaire comprise entre 10^4 et $5 \cdot 10^4$ daltons, et préférentiellement proche de $17 \cdot 10^3$ daltons.

25 Pour le polymère selon la structure c), R peut être une chaîne alkyle de C_{12} à C_{14} et Z_4 peut être OH ou $(POE)_mCH_3$ et m de 6 à 10.

Le procédé selon les caractéristiques précédentes peut comporter une solution aqueuse ayant entre 1 et 10 g/litre de polymère hydrophile et hydrophobe.

30 L'invention concerne également une utilisation du procédé précédent aux fluides contactant des formations argileuses réactives, notamment des fluides de forage, de fracturation, de cimentation, de traitement des puits ou de récupération assistée.

35 On connaît notamment par les documents EP-0398576, GB-2128659 ou EP-0311799 des polymères ou des fluides comportant des motifs hydrophobes, mais aucun ne concerne l'inhibition du gonflement des argiles.

L'idée maîtresse de la présente invention est la détermination d'une structure optimisée d'un polymère comportant des motifs hydrophiles et des motifs hydrophobes. La masse moléculaire doit être également optimisée en fonction de la structure du polymère. En effet, l'obtention d'une forte et dense adsorption de ce polymère sur les formations argileuses et d'un caractère fortement hydrophobe de la couche de ce polymère adsorbé, apparaît notamment comme une des conditions favorables pour le contrôle de l'inhibition du gonflement des formations argileuses.

L'un des enseignements de la présente invention est d'avoir mis en évidence certains paramètres permettant au technicien de contrôler le caractère inhibiteur d'argile d'une solution selon l'invention.

La densité de la couche de polymère obtenue par adsorption, peut être faible à cause d'une masse moléculaire trop faible, mais peut être contrôlée, en particulier améliorée, en optimisant la structure du polymère.

De même, un polymère ayant une masse moléculaire trop forte et une teneur en motifs hydrophobes trop importante peut révéler, dans certains tests, une bonne capacité d'adsorption notamment sur les argiles, tant que la solution de polymère hydrophobe selon l'invention n'est pas mise en circulation. On a en effet constaté que l'épaisseur de la couche adsorbée de certains polymères, non optimisés en terme de masse moléculaire, taux et longueur de chaîne hydrophobe, était détruite partiellement lors de test dynamique simulant la circulation d'un fluide de forage. Le caractère inhibiteur d'une telle solution est alors fortement affecté.

Le caractère hydrophobe de la couche de polymère adsorbé limite la diffusion de l'eau et des ions de la solution aqueuse et ainsi inhibe le gonflement et/ou la dispersion des formations argileuses.

De plus, on constate qu'un polymère correspondant à la structure b) présente une très bonne résistance aux contaminants habituels, en particulier les ions calcium, ainsi qu'aux hautes températures.

La détermination du polymère sélectionné porte, notamment et essentiellement, sur le choix de la structure la mieux adaptée, de la répartition entre eux des motifs hydrophiles et hydrophobes, de la masse moléculaire du polymère obtenu et de la nature des différents monomères.

Dans la présente invention, la dénomination de POE correspond à la chaîne polyoxyéthylène telle que définie par la formule générale donnée plus haut pour la structure a).

On pourra se référer à l'ouvrage suivant "Polymers in aqueous media, performance through association" ed J.E. Glass, Advances in Chemistry series, n° 223, ACS 1989.

Les solutions de polymère hydrophile/hydrophobe, dans le cadre de cette invention, sont alcalines et pourront comporter d'autres composants destinés à fournir au fluide comportant ladite solution, d'autres caractéristiques que celle d'inhibition du gonflement des roches contenant des argiles.

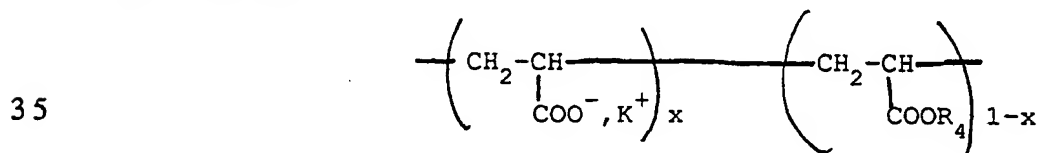
5 Dans le cadre de cette invention, des fluides de forage peuvent comporter en solution aqueuse, les polymères hydrophiles et hydrophobes décrits plus haut, afin d'inhiber le gonflement des roches contenant des argiles réactives rencontrées au cours du forage. Ces fluides de forage peuvent notamment être des fluides classiques en teneur en colloïdes, des fluides à basse teneur en solides ou des fluides à base de polymères.

10 En effet, ce type de polymère ne pose pratiquement aucun problème d'incompatibilité en présence des autres additifs généralement utilisés notamment dans les fluides de forage.

L'invention sera mieux comprise et ses caractéristiques seront mieux appréciées à la lecture des expérimentations suivantes, nullement limitatives, notamment illustrées par les figures ci-annexées, parmi lesquelles :

- la figure 1 représente le gonflement d'un échantillon contacté par un polymère selon l'invention,
- la figure 2 représente la stabilité en température d'un polymère selon l'invention,
- la figure 3 représente la stabilité dans le temps d'un polymère selon l'invention
- 20 porté à la température de 90°C,
- la figure 4 représente la stabilité aux ions calcium d'un polymère selon l'invention en fonction du temps,
- la figure 5 donne les résultats d'un test de désaggrégation,
- la figure 6 représente le schéma d'une cellule de test,
- 25 - la figure 7 donne les résultats de test dans la cellule de la figure 6,
- la figure 8 représente la teneur en eau d'un échantillon testé dans la cellule, en fonction de la distance à l'axe de l'échantillon.

30 Le polymère dénommé ici H3, voit ses propriétés et avantages démontrés par les tests décrits ci-après. La structure H3 est un copolymère acrylate/acrylate de butyle contenant sensiblement 20 % en poids moléculaire d'acrylate de butyle et a la formule générale suivante :



où R_4 est n-butyle et $x = 0,8$

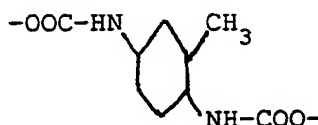
La masse moléculaire de ce polymère est sensiblement de $17 \cdot 10^3$ daltons.

On comparera le comportement du polymère H3 avec un polymère dénommé H6 ayant la même formule générale mais contenant 45 % en poids moléculaire d'acrylate de butyle. Le polymère H6 a pour valeur de x , sensiblement 0,55, et une masse moléculaire d'environ $8 \cdot 10^6$ daltons.

Un autre polymère dénommé H1 est testé. La structure de H1 correspond à la structure a) décrite plus haut et a la formulation suivante :

- partie hydrophile : $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_b$ avec b de 1 à 150,
- partie hydrophobe : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$,
- partie uréthane de liaison de Hb sur Hy :

15



La masse moléculaire de ce polymère est sensiblement de 27000 daltons.

Un quatrième polymère dénommé H2 est testé. La structure de H2 est suivant le modèle c) et comporte des motifs acides carboxyliques partiellement estérifiés dont les groupements esters, hydrophiles peuvent être de type POE et des motifs à chaîne latérale hydrophobe, de la formule générale suivante :

25



où R est une chaîne alkyle de C_{12} à C_{14} et Z_4 est OH ou $(\text{POE})_m\text{CH}_3$, et m de 6 à

30 10.

La masse moléculaire peut être supérieure à environ 20000 daltons.

Toutes les solutions testées seront sensiblement à pH 8 et en présence de 5 g/litre de KCl sauf pour les tests 0 et 5.

Les concentrations en polymère selon l'invention se situent dans la fourchette de 1 à 10 g/litre et plus précisément à environ 6 g/litre pour les polymères H6 et H3. Le choix de ces concentrations n'est nullement limitatif de la portée de l'invention.

Test 0 :

5 Pour mesurer le taux d'adsorption du polymère selon l'invention, on met en contact une solution de montmorillonite Green Bond échangée sous forme potassique et dispersée dans l'électrolyte considéré, avec une solution de polymère dans le même électrolyte.

1 0 Les conditions d'expérimentation sont : température de 30°C, agitation à 10 tour/min pendant 24 heures, rapport S/L de solide/liquide compris entre $2 \cdot 10^{-4}$ et $2 \cdot 10^{-3}$. Du fait de l'autocoagulation et de la floculation des particules, les mesures sont extrapolées à S/L = 0. Cette valeur extrapolée correspond à l'adsorption du polymère exprimée en milligramme par gramme de particule argileuse. En présence de 0,1 g/litre de KCl, et pour un polyacrylamide non hydrolysé, H1 et H2, on obtient respectivement 700, 540 et 200 mg/g.

On rappelle que ces polymères ont respectivement une masse moléculaire de 10^7 , 27000 et 20000 daltons.

1 5 Dans les mêmes conditions d'essai, un polyacrylamide non hydrolysé de masse moléculaire d'environ 20000 daltons, s'adsorbe à environ 70 mg/g et à environ 600 mg/g pour une masse moléculaire d'environ 10^6 daltons. Cela est décrit par J.Y. Bottero, M. Bruant et J.M. Cases dans J. of Colloid and Interf.Sci.; 124, n° 2, Aug. 1988, 515-527.

2 0 A plus forte salinité, environ 10 g/litre de KCl, l'adsorption du polyacrylamide non hydrolysé et de H6 est respectivement de 400 mg/g et de 4300 mg/g.

Dans les mêmes conditions, l'adsorption du polymère H3 est du même ordre de grandeur que celle du polyacrylamide non hydrolysé alors que leurs masses moléculaires sont respectivement 17000 et 10^7 daltons.

2 5 Cet essai met en évidence la forte capacité d'adsorption des polymères hydrophiles et hydrophobes selon l'invention sur les argiles par rapport à des polyacrylamides de masse moléculaire comparable.

Test 1 :

3 0 Pour tester la capacité d'inhibition du polymère selon l'invention, on met en contact un échantillon de montmorillonite Green Bond avec une solution contenant le polymère. L'échantillon est sous forme d'une pastille d'argile dénommée cake, compactée sous une pression de 100 à 1500 bars et contenant 43 % de calcium échangeable. Les différents échantillons de cakes utilisés ont une activité comprise entre 0,5 et 0,98. L'électrolyte utilisé a une activité comprise entre 1 et 0,995. Les activités ont été ici mesurées à l'aide d'un électrohygromètre fabriqué par la Société Novasina (Suisse).

3 5 Les conditions d'expérimentation sont : température de 30°C, rapport volumique solide/liquide égal à 0,1, avec une agitation douce et une cinétique suivie sur 24 heures.

Les résultats sont illustrés par la figure 1, où en abscisse sont portés l'activité a_w de l'échantillon et en ordonnée, le gonflement G de l'échantillon, donné en pourcentage.

La droite 11 relie les différents points correspondant à des échantillons de cake d'activité différente. On voit que le copolymère hydrophile et hydrophobe H3 est efficace quel que soit le rapport entre l'activité de l'électrolyte et l'activité du cake de Green Bond.

Ce résultat est à comparer avec les travaux de M.E. Chenevert décrits par celui-ci dans "Shale alteration by water adsorption" dans Journal of Petroleum Technology, Sept. 1970, où celui-ci montre que pour inhiber le gonflement d'une argile, il est nécessaire d'équilibrer les activités de l'eau de la boue de forage et de l'eau dans l'argile. Jusqu'à présent, l'art antérieur préconisait d'équilibrer les activités ou potentiels chimiques en ajoutant suffisamment de sels dans la boue, en particulier du chlorure de potassium.

Le procédé selon l'invention révèle au contraire que plus le déséquilibre des activités est grand, meilleure est l'efficacité du polymère H3 comparativement au polyacrylamide partiellement hydrolysé testé dans les mêmes conditions. Les résultats représentés par la droite 2 montrent que le gonflement des échantillons est nettement supérieur en présence de polyacrylamide (droite 2) qu'en présence de H3 (droite 11) ou de H1 (12).

Pendant le test, la cinétique du gonflement a été suivie pendant 24 heures, on a pu noter que la vitesse de gonflement est réduite avec les polymères hydrophobes tels H3 et H1.

Comparativement et pour fixer les idées, un échantillon de cake, similaire aux précédents, est entièrement délité et dispersé par suite de son gonflement quand celui-ci est plongé dans une saumure simple de 5 g/litre de KCl.

Test 2 :

Un des grands inconvénients des polymères connus de l'art antérieur, est leur instabilité relative à la température. Aussi, le procédé selon la présente invention présente l'avantage de conserver une bonne stabilité de sa structure aux températures conventionnellement rencontrées dans les forages pétroliers. En effet, si les motifs hydrophiles et hydrophobes sont altérés, que ce soit dans leur disposition ou leur nombre, la capacité d'inhibition de la solution selon l'invention peut en être fortement atténuée. La figure 2 montre l'évolution de la viscosité des solutions d'un polymère ayant une structure identique à celle de H6, mais de masse moléculaire au moins égale à 10^6 daltons. En abscisse, on a porté l'échelle des concentrations C en polymère et en ordonnée la viscosité spécifique réduite RSV. La viscosité spécifique réduite est égale à $(\eta_r - 1)/c$, avec η_r viscosité relative et c concentration.

La droite 3 représente la viscosité initiale du polymère hydrophile et hydrophobe testé en fonction de sa concentration et à la température de 30°C.

Les droites 4 et 5 concernent le même polymère chauffé pendant 24 heures respectivement à 90°C et 140°C en présence d'environ 1 ppm d'oxygène.

5

On observe une augmentation de la viscosité avec la température due essentiellement à une augmentation des interactions hydrophobes.

On contrôle par spectroscopie infrarouge que la structure du polymère testé reste stable, donc que sa capacité d'inhibition reste entière et semblable à l'origine.

10

D'une manière comparative, et pour des mêmes conditions d'essai, on a constaté que le polyacrylamide partiellement hydrolysé à 17 % s'hydrolyse jusqu'à environ 60 % et que la chaîne commence à se dégrader. Ce test n'est pas illustré ici.

Test 3 :

15

Pour confirmer la stabilité du polymère chauffé à 90°C, on a maintenu la température pendant 48 heures puis jusqu'à 120 heures. La droite 4' de la figure 3 correspond à 24 heures de chauffe. Sur cette figure 3, les points représentés par les croix du type 13 sont obtenus après 48 heures de chauffe et les points représentés par les croix du type 14, après 120 heures. On observe qu'après 48 heures de chauffe, la viscosité n'augmente plus puisque la droite 6 relie tous les types de croix.

20

Test 4 :

Ce test concerne l'influence des ions calcium sur le même polymère. La figure 4 donne la RSV du polymère dans différentes conditions de solutions :

25

- La droite 7 est une solution de polymère à une concentration de 6 g/litre avec 5 g/litre de KCl.

- La droite 8 est la solution précédente à laquelle on a ajouté 1 g/litre de CaCl_2 .

- La droite 9 représente la solution précédente après 36 heures.

- La droite 10 représente la solution précédente après 15 jours.

30

On observe une augmentation des interactions des motifs hydrophobes entre eux avec le temps, cela est clair en comparant les droites 9 et 10 et plus particulièrement leur pente.

On observe une grande stabilité du polymère testé dans ces conditions de solutions.

35

Comparativement, un polyacrylamide hydrolysé à 17 % précipite dans les mêmes conditions et la viscosité de la solution chute. Cela est révélé dans les travaux de J. François et T. Schwartz décrits dans "Limites de solubilité des polyacrylamides partiellement hydrolysés en présence d'ions divalents" Makromol. Chem., 2775-2785, 1981, où l'on voit

que les polyacrylamides partiellement hydrolysés ne sont stables que pour des concentrations en cations divalents très inférieures à 1 g/litre.

De plus, il est clair que la stabilité au calcium du polymère testé est particulièrement bonne comparativement au polyacrylamide partiellement hydrolysé puisque les limites de stabilité au calcium de celui-ci sont rapidement atteintes compte tenu de son hydrolyse importante en fonction de la température.

L'ensemble des propriétés mises en évidence par les tests 2, 3 et 4 est attribué aux caractéristiques des polymères hydrophiles et hydrophobes quelle que soit leur masse moléculaire. En effet, il semble que les interactions inter et intra chaînes ont un rôle favorable vis-à-vis de la stabilité en température et en cas de contamination.

Test 5 :

Ce test décrit l'influence du polymère adsorbé sur le processus de désaggrégation d'un échantillon argileux sous forme d'une pastille. La pastille est fabriquée à partir d'une roche argileuse dite "Pierre I" contenant environ 50 % d'argile. La roche est dispersée puis recompactée sous 8 t. L'activité de la pastille ainsi obtenue est d'environ 0,82. Le test consiste à suspendre la pastille dans une solution test. Les solutions testées ne comportent pas de KCl. En fonction du temps, la pastille se désagrège et on mesure la quantité d'argile perdue. Sur la figure 5 on a porté la fraction de poids d'argile perdue m (%) en fonction du temps t (s). La courbe 18 représente le test avec une solution de H3.

Comparativement, les courbes 16 et 17 donnent le résultat d'un même test respectivement avec une solution de polyacrylamide partiellement hydrolysé et de l'eau distillée. Au bout d'un temps d'environ 5000 s, l'eau distillée désagrège 40 % d'argile, la solution de polyacrylamide 45 % et la solution comportant du polymère H3 20 %.

Il est clair que l'action conjuguée des caractéristiques d'adsorption et d'hydrophobie est déterminante pour l'inhibition du gonflement et de la dispersion des roches argileuses par les polymères selon l'invention.

Test 6 :

Ce test a été réalisé dans une cellule schématisée sur la figure 6. Cette cellule simule un puits de forage et permet une circulation sous pression d'un fluide dans un alésage foré dans un échantillon de roche. De plus, une sonde de calibrage permet des mesures en continue du diamètre de l'alésage. L'échantillon de roche 20 est placé dans une enceinte 21 comportant un espace annulaire 22 délimité par un bouchon 23, une chemise 24 et le corps de l'enceinte 21. Des moyens de pompage 25 permettent d'appliquer une pression de confinement sur l'échantillon 20. L'échantillon possède un forage 26, perçage qui correspond avec des orifices 27 et 28 respectivement dans le fond de l'enceinte et le chapeau 23. Ces passages permettent la mise en place de la sonde de mesure 29 destinée à mesurer le

diamètre intérieur du forage 26. Une pompe de circulation 30 fait circuler un fluide de test dans le forage 26. Un réservoir 31, un filtre 32 et un amortisseur de pulsation 33 complètent l'installation.

5 L'échantillon 20 a environ 15 cm de diamètre sur 20 cm de long. le forage 26 a 2,54 cm de diamètre.

Le test sera exécuté sous une pression de confinement de 260 bars et une pression de circulation de 250 bars pour un débit de 12 l/min. La durée des tests est d'environ 48 heures.

10 L'échantillon est une roche argileuse dite "Pierre I" contenant environ 50 % d'argile. L'échantillon a été traité sous pression de 150 bars de façon à réduire son activité à environ 0,9.

Les résultats des différents tests réalisés avec des fluides différents sont portés sur la figure 7 où l'abscisse représente le temps en heure et l'ordonnée, le diamètre moyen du puits 26 en millimètre.

15 Les courbes 40a, 40b sont pour de l'eau distillée.

Les courbes 41a, 41b sont pour une solution comportant des polyacrylamides partiellement hydrolysés.

Les courbes 42a, 42b sont pour une solution comportant du H3.

Les courbes 43a, 43b sont pour une solution comportant du H6.

20 Les indices a et b correspondent à une moyenne des mesures de diamètre du puits 26 suivant quatre directions orthogonales.

Il est clair que l'eau distillée déstabilise complètement l'échantillon. On observe nettement diminutions et élargissements du diamètre du passage .

25 Le polyacrylamide (41a, 41b) stabilise quelque peu les parois du puits mais n'inhibe pas le gonflement de la roche argileuse. En effet, le diamètre de passage est sensiblement réduit.

Le polymère H3 a une très bonne stabilisation et inhibition. Le diamètre de passage est régulier et très proche de la situation initiale.

30 Au contraire le polymère H6 entraîne une très forte déstabilisation de l'échantillon dès les premières heures de circulation. En effet, on a par ailleurs constaté que le polymère H6 s'adsorbe selon un mode en deux étapes entraînant la formation d'une couche du type multicouche à la surface d'un échantillon argileux. Lorsque la circulation est établie sur l'échantillon, une partie des molécules qui constitue la couche du type multicouche, n'est plus retenue à la surface de l'échantillon, mais entraînée et remis en circulation. L'épaisseur
35 de la couche est alors réduite sensiblement à l'état d'une monocouche. La monocouche de l'ordre de 0,2 micromètre ne joue pas suffisamment le rôle inhibiteur de gonflement, car notamment ne limitant pas d'une manière efficace la diffusion de l'eau.

En optimisant la structure et la masse moléculaire du polymère, on peut atteindre une épaisseur de couche adsorbée supérieure à 0,4 micromètre et dont la densité est suffisante pour limiter la diffusion de l'eau.

5 Ces résultats sont confirmés et explicités par la figure 8 où on a porté en abscisse la distance l de prélèvements à partir de l'axe du puits, en millimètre, et en ordonnée la teneur w en eau résiduelle de ces prélèvements.

Les courbes 44, 45 et 46 sont respectivement pour les tests à l'eau distillée, aux polyacrylamides et au polymère H3.

10 Pour une même distance de l'axe du puits, on constate que l'échantillon de roche argileuse est nettement moins hydraté par l'eau d'une solution contenant du polymère H3.

On voit que la forte adsorption et la forte hydrophobicité des polymères hydrophobes inhibent fortement le gonflement d'une formation argileuse.

15 On voit que pour l'optimisation des polymères selon l'invention, les essais en circulation selon le test 6 sont indispensables en complément des tests de type statique. En effet ces derniers tests, du type 0 et 1, ne permettent pas complètement la mise en évidence du mode d'action de polymères selon la présente invention.

REVENDICATIONS

5

1) Procédé de stabilisation de roches contenant des argiles réactives en présence d'eau, dans lequel on met en contact lesdites roches argileuses avec une solution aqueuse comportant un polymère à motifs hydrophiles (Hy) et hydrophobes (Hb), lesdits motifs étant adaptés à inhiber le gonflement et/ou la dispersion desdites roches argileuses, caractérisé :

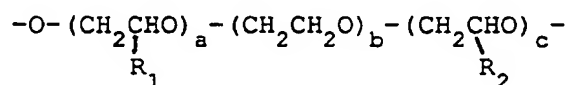
10

- en ce que les motifs hydrophobes contiennent entre 1 et 30 groupements alkyles,
- en ce que la proportion moléculaire desdits motifs hydrophobes est comprise entre 5 et 60 %,
- en ce que ledit polymère a au moins une des structures suivantes :

15

* structure a) du type (Hb)-(chaîne hydrophile Hy)-(Hb), dans laquelle la chaîne hydrophile Hy est constituée d'une chaîne de polyoxyéthylène (ou POE) ayant globalement la formule suivante:

20



où R_1 et R_2 sont chacun: H, un radical alkyle, aryle ou alkyl-aryle de C_1 - C_{30} ,

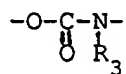
où a, b et c peuvent prendre respectivement les valeurs de : 0 à 50, 0 à 150 et 0 à

25

50, et (a+b+c) non nul,

- et dans laquelle les groupements hydrophobes Hb sont des chaînes alkyles ou alkyl-aryles reliées à la chaîne hydrophile Hy par des groupements renfermant au moins une fonction uréthane de la formule générale suivante :

30



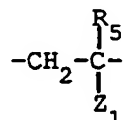
où R_3 est H ou un radical alkyle de C_1 - C_{30} , un radical cycloalkyle de C_6 - C_{30} , un radical phényle éventuellement substitué par un, deux ou trois radicaux alkyles de C_1 - C_{30} ,

35

ou un ester gras du type sorbitan,

la masse moléculaire dudit polymère est supérieure à environ 27000 daltons.

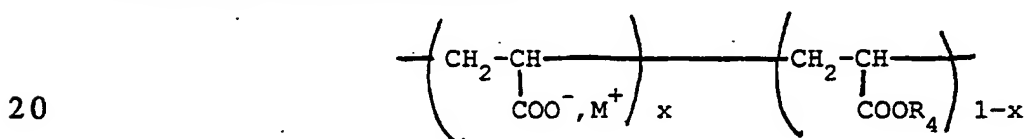
5 * structure b1) du type $-(Hb)-(Hy)-$ avec une répartition statistique, ladite structure b1) étant un dérivé de polyacrylamide issu de la copolymérisation de l'acrylamide avec un co-monomère hydrophobe, et dans lequel le motif hydrophile est l'acrylamide éventuellement sous forme d'acide acrylique, d'acrylate ou de sulfonate suivant la formule suivante :



10

où R_5 est H ou CH_3 , et Z_1 est $COOH$ ou $CONH_2$ ou $CONHR''_1$, R''_1 est un radical alkyle, aryle ou alkyl-aryle de C_1-C_{30} substitué sulfonate.

15 * structure b2) du type $-(Hb)-(Hy)-$ avec une répartition statistique, ladite structure étant issue de la polymérisation radicalaire de monomères éthyléniques contenant des fonctions carboxyliques, notamment un copolymère d'acrylate/acrylate d'alkyle correspondant à la formule suivante :



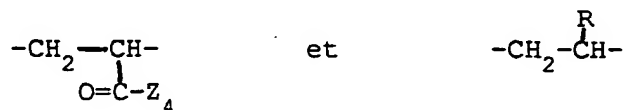
où x est compris entre 0,4 et 0,8, où M est H ou Na ou K ou tout autre ion monovalent, et où la longueur des motifs hydrophobes R_4 est choisie en fonction de la masse moléculaire dudit polymère selon les règles suivantes :

25 - pour un polymère ayant une masse moléculaire inférieure à environ 10^5 daltons, R_4 contient au moins deux atomes de carbone,

- pour un polymère ayant une masse moléculaire comprise entre environ 10^5 et $2,5 \cdot 10^6$ daltons, R_4 contient au moins quatre atomes de carbone,

30 * structure c) constituée d'une chaîne principale comportant des motifs à groupement hydrophiles Hy et des motifs à chaînes latérales hydrophobes Hb, constituant une structure en "peigne", ladite structure comportant des motifs acides carboxyliques partiellement estérifiés dont les groupements esters, hydrophiles, sont de type POE, et des motifs à chaîne latérale hydrophobe répondant aux formules générales suivantes :

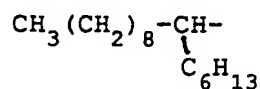
35



où R est une chaîne hydrophobe et Z_4 est OH ou $(POE)R'_1$, et la masse moléculaire est supérieur à environ 20000 daltons.

- 5 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit polymère correspondant à la structure a) comporte une chaîne hydrophile Hy de la forme $(CH_2CH_2O)_b$, avec b de 1 à 150, un groupement hydrophobe Hb de la forme $CH_3(CH_2)_{11}$ ou

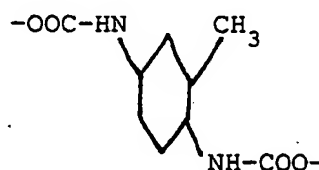
10



- et en ce que les groupements à fonction uréthane de liaison de Hb sur Hy sont de la forme :

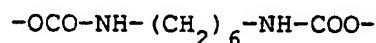
15

1)

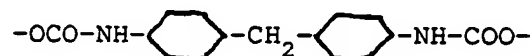


20

2)



3)

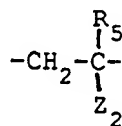


25

- 3) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le motif hydrophobe Hb de la structure b1) a au moins une des formes suivantes :

N-alkylacrylamide, acrylate d'alkyle, acrylamide N-substitué ou acrylate substitué, dont la partie substituée est un tensioactif non ionique, ledit motif hydrophobe ayant la formule générale suivante :

30

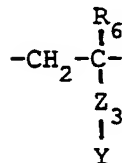


35

où R_5 est H ou CH_3 et Z_2 est $COOR_7$, $COOR'_1$, $CONR_1R'_1$ ou $CONR_1R_7$, R_7 étant un tensioactif non ionique constitué d'une chaîne polyoxyéthylénique d'alkyle et R'_1 est un radical alkyle, aryle ou alkyl-aryle de C_1-C_{30} .

4) Procédé selon l'une des revendications 1 ou 3, caractérisé en ce que des motifs cationiques sont introduits dans la structure b1), lesdits motifs ayant la formule générale suivante :

5



10 où R_6 est H ou CH_3 , Z_3 est $(\text{CH}_2)_n$, $\text{COO}(\text{CH}_2)_n$ ou $\text{CONH}(\text{CH}_2)_n$ avec n de 0 à 20, et Y est $\text{R}_1\text{N}^+\text{R}'_1\text{R}_2$ dans lequel un seul des trois radicaux peut être H.

5) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère selon la structure b2) a pour x une valeur environ de 0,55, en ce que R_4 comporte quatre atomes de carbone et en ce que ledit polymère a une masse moléculaire comprise entre $5 \cdot 10^5$ et $2 \cdot 10^6$ daltons et préférentiellement proche de 10^6 daltons.

20 6) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère selon la structure b2) a environ pour x la valeur de 0,8, en ce que R_4 comporte quatre atomes de carbone et en ce que ledit polymère a une masse moléculaire comprise entre 10^4 et $5 \cdot 10^4$ daltons, et préférentiellement proche de $1,7 \cdot 10^4$ daltons.

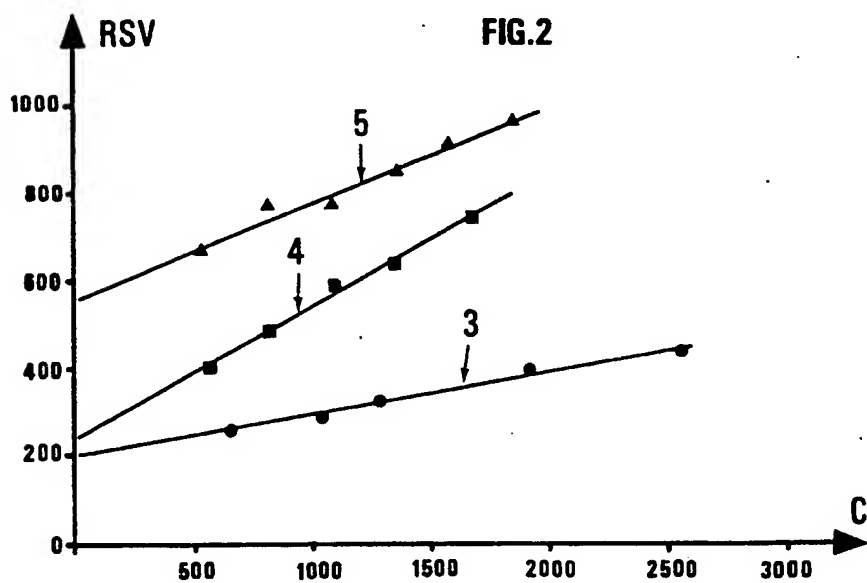
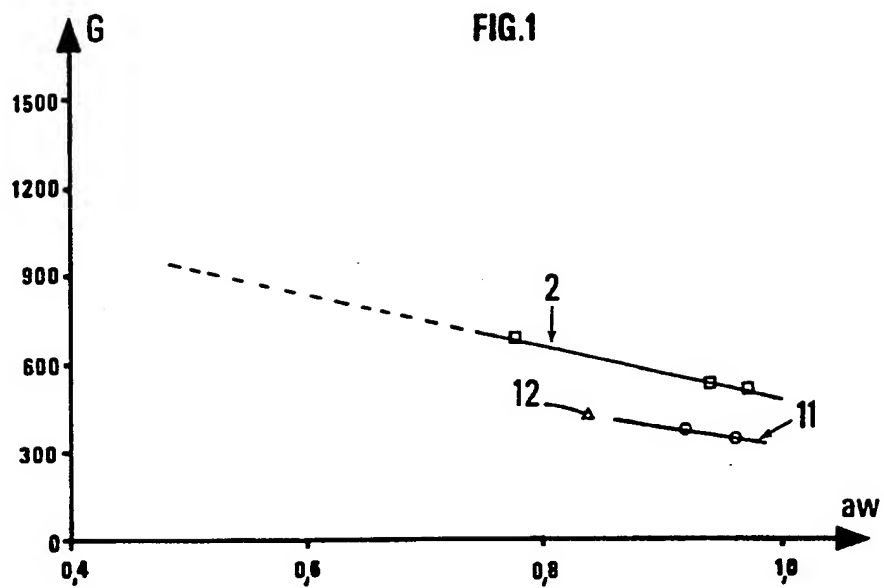
25 7) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans ledit polymère selon la structure c), R est une chaîne alkyle de C_{12} à C_{14} et Z_4 est OH ou $(\text{POE})_m\text{CH}_3$ et m de 6 à 10.

8) Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la solution aqueuse comporte entre 1 et 10 g/litre de polymère hydrophile et hydrophobe.

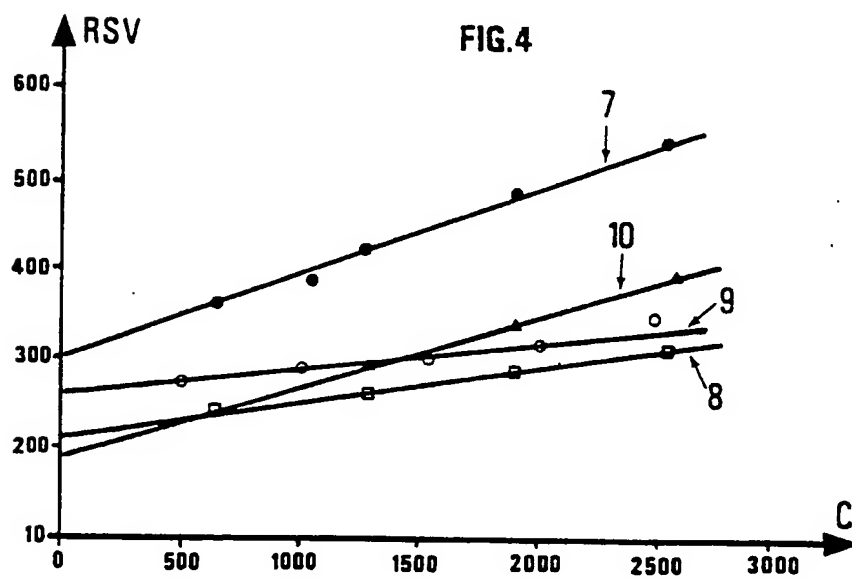
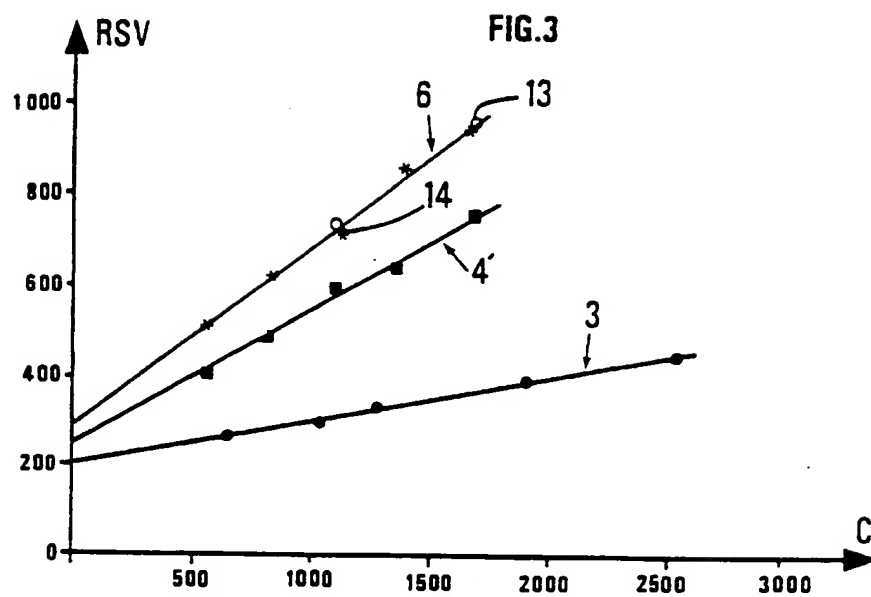
30 9) Utilisation du procédé selon l'une des revendications 1 à 9 aux fluides en contact avec des formations argileuses réactives, notamment des fluides de forage, de fracturation, de cimentation, de traitement des puits ou de récupération assistée.

35 10) Fluide de forage caractérisé en ce qu'il comporte la solution définie dans l'une des revendications 1 à 8.

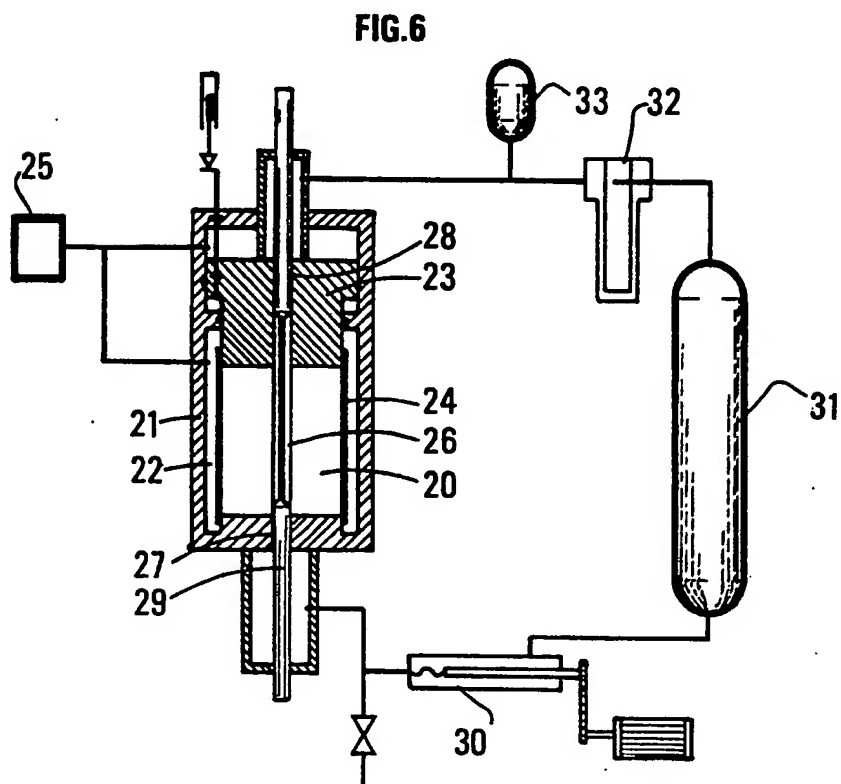
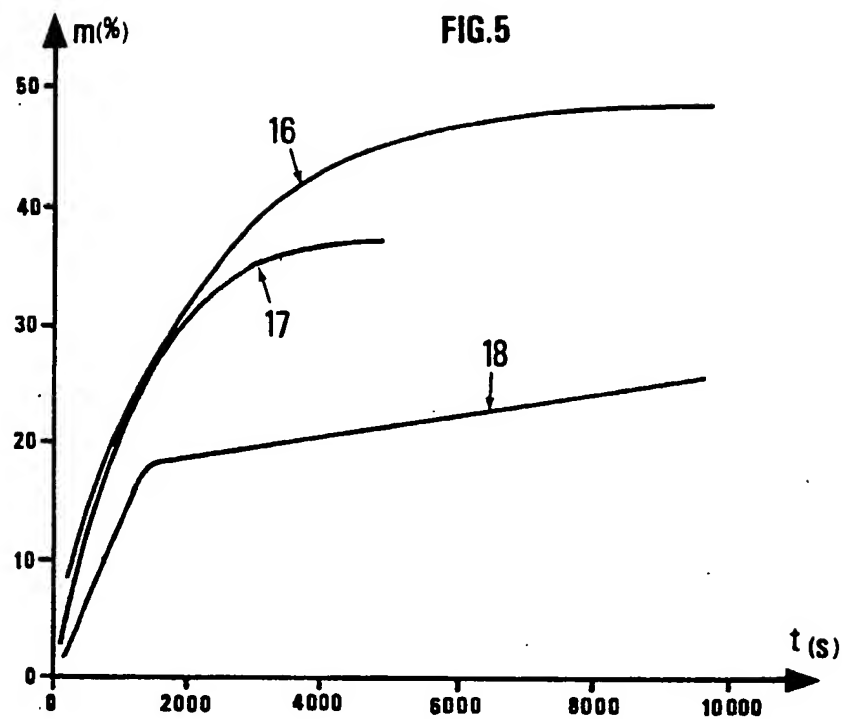
1/4



2/4



3/4



4/4

FIG.7

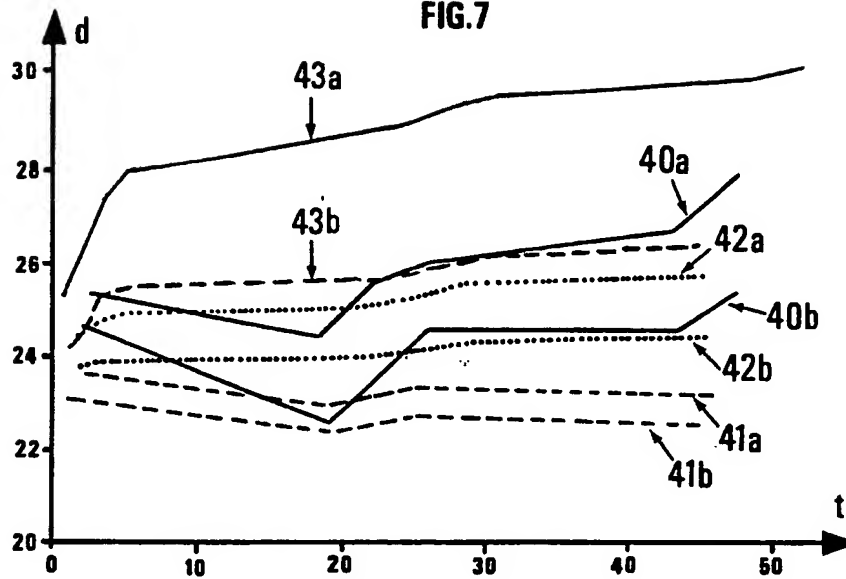
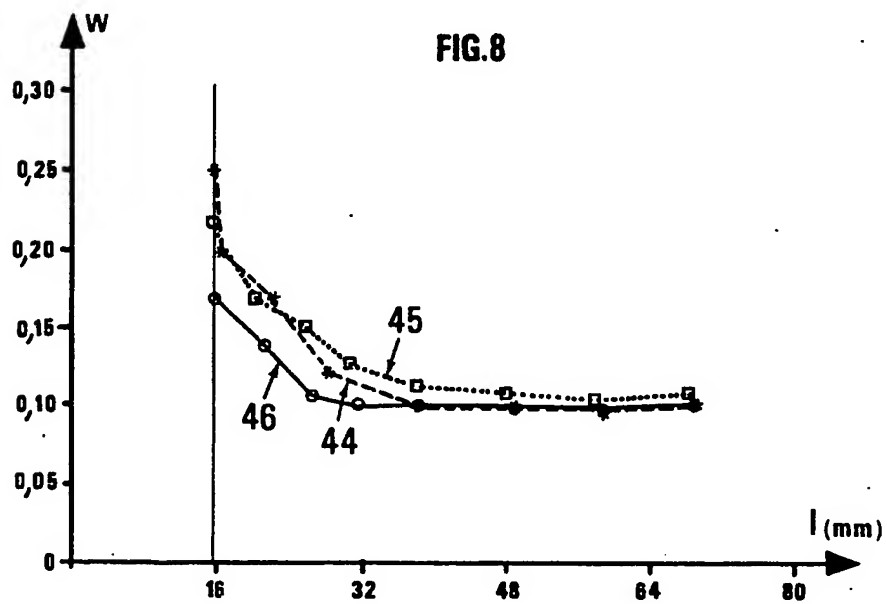


FIG.8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR 93/00090

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. 5 C 09 K 7/00; C 09 K 7/02; E 21 B 33/138; C 09 K 17/00
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. 5 C 09 K; E 21 B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WORLD OIL (DRILLING SECTION) November 1957 pages 101 - 108 R.F. BURDYN, L.S. WIENER "CALCIUM SURFACTANT DRILLING FLUIDS" see page 102	1,3,16,17
Y	US, A, 4 604 216 (H.B. IRVIN) 5 August 1986 see column 1, line 61 - column 2, line 30 see column 3, line 39 - line 56 see claims 1-37	1,3,6-10,16, 17
	-/--	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"T" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 May 1993 (04.05.93)

Date of mailing of the international search report

6 May 1993 (06.05.93)

Name and mailing address of the ISA

European Patent office
Facsimile No

Authorized officer:

Telephone No

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 93/00090

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR, A, 2 185 745 (SHELL INT.RES. MAATSCH.) 4 January 1974 see page 2, line 1 -line 11 see page 5, line 27 - line 31	1,3,6-10, 16-17
Y	EP, A, 0 202 137 (CECA S.A.) 20 November 1986 see column 2, line 25 -line 33 see column 5, line 40 -line 55	1
Y	DATABASE WPIL Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-129953 & SU, A, 1 661 367 (BOREHOLE REINFORCEM.) 7 July 1991 see abstract	1
A	EP, A, 0 308 138 (HALLIBURTON) 22 March 1989 see page 3, line 20 - line 56	1,4

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

FR 9300090
SA 70244

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 04/05/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4604216	05-08-86	None	
FR-A-2185745	04-01-74	GB-A- 1341167 NL-A- 7206389 OA-A- 4024	19-12-73 14-11-73 15-09-79
EP-A-0202137	20-11-86	FR-A- 2580290 OA-A- 8275 SU-A- 1704636 US-A- 4735658	17-10-86 30-10-87 07-01-92 05-04-88
EP-A-0308138	22-03-89	US-A- 4828726 AU-A- 2205188 DE-A- 3866650	09-05-89 16-03-89 16-01-92

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 93/00090

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB <div style="display: flex; justify-content: space-between; margin-top: 5px;"> CIB 5 C09K7/00; C09K7/02; E21B33/138; C09K17/00 </div>		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB 5	C09K ; E21B	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie ^o	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹² des passages pertinents ¹³	No. des revendications visées ¹⁴
X	WORLD OIL (DRILLING SECTION) Novembre 1957, pages 101 - 108 R.F.BURDYN, L.D.WIENER 'CALCIUM SURFACTANT DRILLING FLUIDS' voir page 102	1, 3, 16, 17
Y	--- US, A, 4 604 216 (H.B.IRVIN) 5 Août 1986 voir colonne 1, ligne 61 - colonne 2, ligne 30 voir colonne 3, ligne 39 - ligne 56 voir revendications 1-37 --- <div style="text-align: right;">-/-</div>	1, 3, 6-10, 16, 17
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> ^o Catégories spéciales de documents cités:¹¹ "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée </div> <div style="width: 45%;"> "T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier. "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
04 MAI 1993	06.05.93	
Administration chargée de la recherche internationale	Signature du fonctionnaire autorisé	
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	BOULON A.F.J.	

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁴		(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICUES SUR LA DEUXIEME FEUILLE)
Catégorie °	Identification des documents cités, ¹⁶ avec indication, si nécessaire des passages pertinents ¹⁷	No. des revendications visées ¹⁸
Y	FR,A,2 185 745 (SHELL INT. RES. MAATSCH.) 4 Janvier 1974 voir page 2, ligne 1 - ligne 11 voir page 5, ligne 27 - ligne 31 ---	1,3, 6-10, 16-17
Y	EP,A,0 202 137 (CECA S.A.) 20 Novembre 1986 voir colonne 2, ligne 25 - ligne 33 voir colonne 5, ligne 40 - ligne 55 ---	1
Y	DATABASE WPIL Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-129953 & SU,A,1 661 367 (BOREHOLE REINFORCEM.) 7 Juillet 1991 voir abrégé ---	1
A	EP,A,0 308 138 (HALLIBURTON) 22 Mars 1989 voir page 3, ligne 20 - ligne 56 -----	1,4

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9300090
SA 70244

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

04/05/93

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-4604216	05-08-86	Aucun	
FR-A-2185745	04-01-74	GB-A- 1341167	19-12-73
		NL-A- 7206389	14-11-73
		OA-A- 4024	15-09-79
EP-A-0202137	20-11-86	FR-A- 2580290	17-10-86
		OA-A- 8275	30-10-87
		SU-A- 1704636	07-01-92
		US-A- 4735658	05-04-88
EP-A-0308138	22-03-89	US-A- 4828726	09-05-89
		AU-A- 2205188	16-03-89
		DE-A- 3866650	16-01-92

EPO FORM P0472

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82